

Docket No.: 43888-295

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
<b>Junji NAKAJIMA, et al.</b>	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: February 09, 2004	:	Examiner:
	:	
For: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

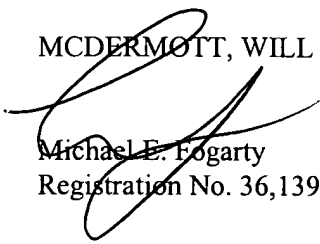
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. JP2003-044552, filed February 21, 2003**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

  
Michael E. Fogarty  
Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 MEF:mcw  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: February 9, 2004**



43888-295  
J. NAKAJIMA et  
al.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

February 9, 2004

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 2 1 日  
Date of Application:

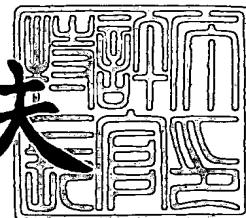
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 4 4 5 5 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 4 4 5 5 2 ]

出      願      人                      松 下 電 器 産 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 2205040029

【提出日】 平成15年 2月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 2/14

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 中島 潤二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 大畠 積

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 高野 隆

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 鈴木 剛平

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 林 徹也

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄



【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938



【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液と、セパレータを備えたりチウムイオン二次電池において、  
前記セパレータは、前記正極または前記負極上に接着形成された塩基性固体微粒子と結着剤からなる多孔膜層であり、  
前記結着剤は、高結着力の耐熱性樹脂からなる主結着剤と前記塩基性固体微粒子表面と良好な結合性を持つ可撓性樹脂からなる副結着剤の少なくとも二つからなる複合結着剤であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】 前記正極または前記負極は、複合酸化物正極または炭素質負極であり、前記主結着剤はポリエーテルサルフォンであり、前記副結着剤は、ポリビニルピロリドンである請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】 前記塩基性固体微粒子が  $\alpha$  アルミナである請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】 前記塩基性固体微粒子と前記結着剤の比率が 96 : 4 から 99.5 : 0.5 である請求項 1 から 3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関し、特にその好適なセパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池などの化学電池では、正極と負極との間に、それぞれの極板を電氣的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目をもつセパレータがある。  
リチウムイオン二次電池では、現在、主にポリエチレンからなる微多孔性薄膜シートが使われている。

ハイレート特性や寿命特性の向上に有効な手段として、従来の構成、すなわち正

負極間に樹脂シートであるセパレータを設置する方法に代えて、正負極の何れかあるいは両者に多孔膜層を形成させる構成が提案されている。（例えば特許文献 1 参照）

この構成によって、別にセパレータを要していたものを簡略化でき、構成上容易になった。また、別の構成材料であるセパレータがずれることによる短絡不良を抑制する効果もある。

#### 【0003】

##### 【特許文献 1】

特開平 10-106530 号公報（請求項 15、図 2）

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリマー結着材の接着能力が充分でないため、多孔膜層を極板に接着させるためには、少なくとも 5% の添加が必要であり、その為、可撓性がなくなり、樹脂の劣化が電池寿命に大きく影響したり、ハイレート特性が劣化するという課題があった。

#### 【0005】

本発明は、上記の課題を解決し、少量の結着剤で、結着性と可撓性の両特性にすぐれた多孔膜層を具備し、ハイレート特性と寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池を供給することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するため、本発明は、正極と負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液と、セパレータを備えたリチウムイオン二次電池において、前記セパレータは、前記正極または前記負極上に接着形成された塩基性固体微粒子と結着剤からなる多孔膜層であり、前記結着剤は、高結着力の耐熱性樹脂からなる主結着剤と前記塩基性固体微粒子表面と良好な結合性を持つ可撓性樹脂からなる副結着剤の少なくとも二つからなる複合結着剤であることを特徴とする。

#### 【0007】

ここで、主結着剤は樹脂同士の結着力に優れ、寸法安定性の優れた耐熱性かつ

難燃性の樹脂である。このような樹脂は結着力に優れているが、単独では、塩基性固体微粒子表面とは結合性が良くないが、それを塩基性固体微粒子表面と良好な結合性を持つ可撓性樹脂からなる副結着剤が補うという作用がある。

#### 【0008】

さらに、前記正極または前記負極は、複合酸化物正極または炭素質負極であり、前記主結着剤はポリエーテルサルフォン（PES）であり、前記副結着剤は、ポリビニルピロリドン（PVP）であると、上記の作用が最も良く現れて好ましい。

#### 【0009】

また、塩基性固体微粒子は、シリカ等の酸性微粒子よりリチウムイオンの拡散速度が速いという効果があることが、発明者の鋭意検討の結果判明した。この作用については、詳細は不明であるが、塩基性固体微粒子表面でのリチウムイオンの反応性が関与していると思われる。ここで、複合結着剤を用いることで樹脂の量を少なくすることができ、塩基性固体微粒子の表面物性を有効に利用することが出来る。この拡散速度の向上により、リチウムイオン二次電池においてハイレート特性の向上が期待できる。

#### 【0010】

さらに、塩基性固体微粒子が $\alpha$ アルミナであると、上記の作用が最も良く現れて好ましく、前記塩基性固体微粒子と前記結着剤の比率が96：4から99.5：0.5であるのが好ましい。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の主旨は、セパレータは、正極または負極上に接着形成された塩基性固体微粒子と結着剤からなる多孔膜層であり、前記結着剤は、高結着力の耐熱性樹脂からなる主結着剤と前記塩基性固体微粒子表面と良好な結合性を持つ可撓性樹脂からなる副結着剤の少なくとも二つからなる複合結着剤であることにある。

#### 【0012】

多孔膜層が、正極または負極上に接着形成されているため、捲回や積層など電池構成上で機械的応力が大きくかかる場合でも極板上にズレや隙間が生じにくい

。リチウムイオン二次電池では、負極の方がサイズが大きいので、負極上に多孔膜層を形成するのが好ましい。

#### 【0013】

本発明の正極には、従来公知のものが使えるが、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムなどの複合酸化物を活物質として用いるのが好ましい。この複合酸化物の活物質を導電剤と結着剤とともに合剤とし、集電体の両面に塗布するなどして正極を作成する。

#### 【0014】

本発明の負極には、従来公知のものが使えるが、人造黒鉛や天然黒鉛などの炭素質材料を活物質として用いるのが好ましい。この炭素質の活物質を導電剤と結着剤とともに合剤とし、集電体の両面に塗布するなどして負極を作成する。

#### 【0015】

結着剤は、高結着力の耐熱性樹脂からなる主結着剤と前記塩基性固体微粒子表面と良好な結合性を持つ可撓性樹脂からなる副結着剤の少なくとも二つからなる複合結着剤であることを特徴とする。

#### 【0016】

ここで、主結着剤は樹脂同士の結着力に優れ、寸法安定性の優れた耐熱性かつ難燃性の樹脂であり、例えば、硫黄を含むポリエーテルからなるポリマーがあり、その中でも P E S が、自己消火性などや、電池内の高電位でも安定であるので好ましい。塩基性固体微粒子表面と良好な結合性を持つ可撓性樹脂からなる副結着剤としては、窒素を含むポリビニルからなるポリマーがあり、その中でも P V P が、塩基性固体微粒子、特に  $\alpha$  アルミナの表面と良好な結合性をもち、P E S をはじめとするポリエーテルとの親和性も高く、可撓性もあるので好ましい。

#### 【0017】

本発明の塩基性固体微粒子には、マグネシウム酸化物等、塩基性を示すセラミックスであれば良いが、 $\alpha$  アルミナが好ましい。

#### 【0018】

塩基性固体微粒子と前記結着剤の比率に関しては、結着剤が多くなると、塩基性固体微粒子の表面を結着剤が覆ってしまうため、本発明の効果が不十分になり



少なすぎると、多孔膜層の強度が弱くなる。したがって、96:4から99.5:0.5の範囲が好ましい。

#### 【0019】

##### 【実施例】

次に、実施例を用いて、本発明の具体例について説明する。

#### 【0020】

本発明の電池のハイレート特性およびサイクル寿命特性を評価するため、以下に説明する円筒形電池を作製した。

##### (実施例1)

正極は、コバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、導電剤の炭素粉末10重量%と結着剤のポリ弗化ビニリデン樹脂(PVdF樹脂)5重量%を混合し、これらを脱水NMPに分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

#### 【0021】

負極は、負極活物質として人造黒鉛粉末を用い、これの95重量%に対して、結着剤のPVdF樹脂を5重量%を混合し、これらを脱水NMPに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

#### 【0022】

$\alpha$  アルミナ(住友化学工業(株)製AKP50)を96重量部、PES(住友化学工業(株)製スミカエクスセルPES5003P)を1.6重量部、PVP(BASFジャパン(株)製LUVITEC K90)を2.4重量部、溶剤としてNMP(ノルマルメチルピロリドン)を100重量部の組成割合で、合計100g混合物を混練機((株)シンキー製練太郎MX201)で30分間攪拌混合した。このペーストを負極電極上に20 $\mu$ m膜厚となるようにコンマロールコートで塗工した。その後、100℃15分程度熱風乾燥で乾燥させた。この一連の作業を負極の両面に行い、膜形成負極電極を得た。

#### 【0023】

この膜形成負極電極を、走査電子顕微鏡(SEM)観察したところ、図1およ

び2に示す固体粒子が積層した構造の層が形成されていることを確認出来た。

#### 【0024】

これを用いて正極と合わせて電解液を注液し、封口して電池とした。ここで、電解液には、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）の体積比1：1の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル／リットル溶解したものを使用した。電解液量は、約3.8mlである。

#### 【0025】

なお、この作製した円筒形電池は直径18mm、高さ65mmである。本実施例の電池は、2000mAhを設計容量とした。

#### 【0026】

（実施例2）

αアルミナを99.5重量部、PESを0.1重量部、PVPを0.4重量部、溶剤としてNMP（ノルマルメチルピロリドン）を100重量部の組成割合とした以外は、実施例1と同様にして電池を組み立てた。

#### 【0027】

（比較例1）

極板上に多孔膜層を形成せず、従来の25μmの厚さのポリエチレンセパレータとした以外は実施例1と同様にして電池を組み立てた。

#### 【0028】

（比較例2）

αアルミナを95重量部、PESを2重量部、PVPを3重量部、溶剤としてNMP（ノルマルメチルピロリドン）を100重量部の組成割合とした以外は、実施例1と同様にして電池を組み立てた。

#### 【0029】

（比較例3）

樹脂材料をPESのみにした場合、実施例1と同様に作成しようとしたが、硬い膜となり可撓性が得られなく、電池を巻回することが出来なかった。

#### 【0030】

（比較例4）

樹脂材料を PVP のみにした場合、実施例 1 と同様に作成しようとしたが、膜としてもろく、剥がれ、構造を維持できないことがわかった。

#### 【0031】

(比較例 5)

樹脂材料を PVdF のみにした場合、実施例 1 と同様に作成しようとしたが、膜としてもろく、剥がれ、構造を維持できないことがわかった。

#### 【0032】

<電池の評価>

以上、電池が作成できた実施例 1 から 2 および比較例 1 から 2 の電池を用いて、以下の評価を行なった。

#### 【0033】

電池の設計容量は、2000 mA である。まず、2000 mA (1 C) の定電流で、4.2 V になるまで充電した後、4.2 V の定電流で、100 mA (0.05 C) になるまで充電した。さらに 1 C の定電流で 2.5 V になるまで放電する充放電サイクルを 10 サイクル繰り返した。この 10 サイクル目の放電容量を各電池の初期容量とした。4 個の全ての電池で、初期容量が設計容量を満足していた。また、充放電は 20℃ の恒温槽の中で行った。

#### 【0034】

その後、各電池を 1 C) の定電流で、4.2 V になるまで充電した後、4.2 V の定電流で、0.05 C になるまで充電し、400 mA (0.2 C) で 2.5 V になるまで放電した。この容量を 0.2 C 容量とする。さらに、同様の充電と 1 C、2 C、3 C、4 C、5 C それぞれのレートで放電を行ない。ハイレート特性を評価した。その結果を、0.2 C 容量を 100% とした容量変化率で表し、(表 1) にまとめる。

#### 【0035】

【表 1】

充放電レート[C]	容量変化率[%]			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
0.2	100	100	100	100
1	99.5	99.7	98.6	99.1
2	98.9	99.1	97.4	97.9
3	95.4	95.7	89.1	89.4
4	90.2	91.4	79.5	81.1
5	84.3	86.1	69.3	71.3

## 【0036】

そして、1Cで4.2Vまで充電し、1Cで2.5Vまで放電するサイクルを行ない、初期容量を100%とした容量維持率を測定した。その結果を（表2）にまとめる。

## 【0037】

【表 2】

サイクル数	容量維持率[%]			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
0	100	100	100	100
50	101.3	101.7	99.1	99.3
100	99.7	100.3	98.4	98.9
200	99.2	99.6	94.6	95.3
300	98.9	99.4	88.4	89.9
500	93.8	95.2	80.2	83.4
750	89.1	92.6	76.4	78.7
1000	83.6	85.4	65.3	68.1

**【 0 0 3 8 】**

(表 1) および (表 2) から明らかなように本発明の電池である実施例 1 および 2 の電池は、比較例 1 および 2 の電池に比べ、ハイレート特性、サイクル寿命特性ともに優れた性能を示した。

**【 0 0 3 9 】**

また、本発明の方法では、従来のようなセパレータフィルムやセパレータ機能を有す樹脂層のような多孔化が必要なく、簡易に生産でき、多孔化管理も要さないため、品質安定性も向上するという効果も得られた。

**【 0 0 4 0 】****【発明の効果】**

以上述べた通り、本発明によれば、容易に電池に出来る多孔膜層を極板状に形成でき、ハイレート特性と寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池が提供できる。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

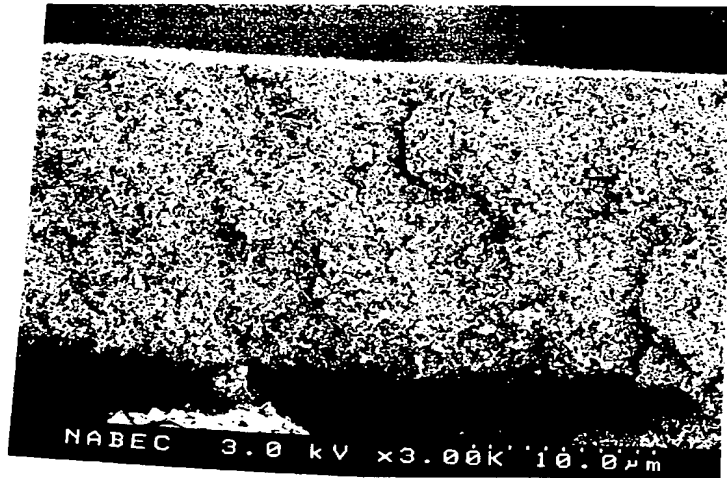
本実施例で作成した多孔膜層の断面を示す S E M 写真

**【図 2】**

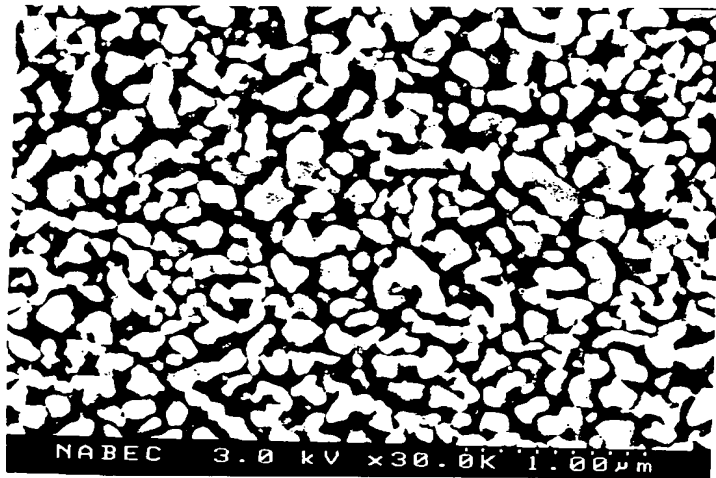
図 1 の拡大を示す S E M 写真

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少量の結着剤で、結着性と可撓性の両特性にすぐれた多孔膜層を具備し、ハイレート特性と寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池を供給する。

【解決手段】 正極と負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液と、セパレータを備えたリチウムイオン二次電池において、前記セパレータは、前記正極または前記負極上に接着形成された塩基性固体微粒子と結着剤からなる多孔膜層であり、前記結着剤は、高結着力の耐熱性樹脂からなる主結着剤と前記塩基性固体微粒子表面と良好な結合性を持つ可撓性樹脂からなる副結着剤の少なくとも二つからなる複合結着剤であるリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 4 4 5 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1 . 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日  
新規登録

住 所  
氏 名

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地  
松下電器産業株式会社